

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59482

(P2003-59482A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別番号 | F I | サーチコード* (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| H 0 1 M 2/16 | | H 0 1 M 2/16 | P 4 L 0 3 1 |
| D 0 4 H 1/42 | | D 0 4 H 1/42 | K 4 L 0 4 7 |
| | | | X 5 H 0 2 1 |
| H 0 1 G 9/02 | | H 0 1 G 9/02 | 3 0 1 5 H 0 2 8 |
| | 3 0 1 | H 0 1 M 10/30 | Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-134535 (P2002-134535)

(22) 出願日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(31) 優先権主張番号 特願2001-138795 (P2001-138795)

(32) 優先日 平成13年5月9日 (2001.5.9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002923

大和紡績株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(71) 出願人 300049578

ダイワボウポリテック株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

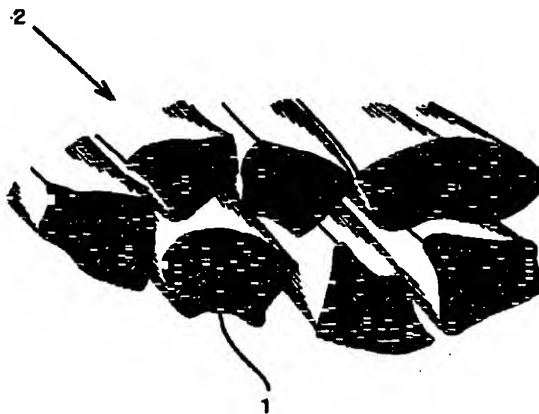
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セパレータ材料とその製造方法および電池

(57) 【要約】

【課題】 緻密性が高く、電解液やガスの通過を阻害することがなく、高い耐ショート性を有しつつ、電池内部での内部抵抗、内圧の抑制を可能にし、長期の充放電サイクル寿命を有するセパレータ材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成された分割型複合繊維を含有する不織布であって、分割型複合繊維が分割されて略台形形状の繊維断面を有する繊度0.5dtex未満の極細繊維1と、集束した極細繊維束2を形成している。この材料は、分割型複合繊維を含有する構成繊維で水分散スラリーを作り、分割型複合繊維の一部を分割させ、湿式抄紙ウェブとし、乾燥して不織布とし、40℃より高く構成繊維の熔融する温度より30℃以上低い温度の一对のプレス機を用いて、厚み150μm以下となるようにプレスして作製する。



Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成された分割型複合繊維を含有する不織布からなり、前記分割型複合繊維が分割されて略台形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を形成しており、前記極細繊維の少なくとも一部が集束した極細繊維束を形成しているセパレータ材料。

【請求項2】 前記極細繊維束の少なくとも一部が扁平形状で存在している請求項1に記載のセパレータ材料。

【請求項3】 前記扁平形状の極細繊維束が不織布断面における内部より表層部に多く存在している請求項1または2に記載のセパレータ材料。

【請求項4】 前記分割型複合繊維が、繊維断面の中央部が中空部分である中空分割型複合繊維である請求項1～3のいずれかに記載のセパレータ材料。

【請求項5】 前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、およびエチレン-ビニルアルコール系樹脂から選ばれた異なる2成分である請求項1～4のいずれかに記載のセパレータ材料。

【請求項6】 前記分割型複合繊維の含有量が、10～50mass%である請求項1～5のいずれかに記載のセパレータ材料。

【請求項7】 前記不織布が、スルホン化処理されている請求項1～6のいずれかに記載のセパレータ材料。

【請求項8】 少なくとも下記の工程により製造するセパレータ材料の製造方法。

(1) 複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成され、略台形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を発現可能な分割型複合繊維を含有する構成繊維で水分散スラリーを調整する工程。

(2) 離解機を用いて、前記水分散スラリー中の前記分割型複合繊維の少なくとも一部を分割させる工程。

(3) 水分散スラリーから湿式抄紙機を用いて湿式抄紙ウェブを作製し、熱処理機を用いて乾燥して不織布を作製する工程。

(4) 40℃より高く、前記構成繊維の溶融する温度より30℃以上低い温度の1対のプレス機を用いて、前記不織布を厚み150μm以下となるようにプレスする工程。

【請求項9】 少なくとも下記の工程により製造するセパレータ材料の製造方法。

(1) 複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成され、略台形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を発現可能な分割型複合繊維を含有する構成繊維で水分散スラリーを調整する工程。

(2) 離解機を用いて、前記水分散スラリー中の前記分割型複合繊維の少なくとも一部を分割させる工程。

(3) 水分散スラリーから湿式抄紙機を用いて湿式抄紙ウェブを作製し、熱処理機を用いて乾燥して不織布を作

製する工程。

(4) 40℃より高く、前記構成繊維の溶融する温度より30℃以上低い温度の1対のカレンダーロールを用いて、前記不織布を線圧150N/cm以上、1500N/cm以下の範囲で加圧する工程。

【請求項10】 前記工程(4)の前にスルホン化処理を施す請求項8または9に記載のセパレータ材料の製造方法。

【請求項11】 請求項1～7のいずれかに記載のセパレータ材料または請求項8～10のいずれかに記載の方法で得られたセパレータ材料を組み込んだ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン系分割型複合繊維を含有した不織布であって、アルカリ二次電池、リチウムイオン二次電池、あるいは電気二重層キャパシタ、コンデンサーなどの電気素子、あるいはイオン交換セパレータ（イオンキャッチャー）などに用いられるセパレータ材料に関するものであり、特に、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用途において、高い耐ショート性能を有しつつ、且つ電池内部での内部抵抗、内圧の抑制を可能にし、長期の充放電サイクル寿命を有するセパレータ材料およびそれを用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セパレータ材料として、液保持性、緻密性、耐ショート性の向上を図るため、複数のポリオレフィン系樹脂を構成単位とし、非相溶性ポリマー成分の組み合わせでその繊維断面において2種の異なる紡糸成分を環の円周に沿って多数の構成部分を形成する如く放射線状に交互に配置した分割型複合繊維を極細繊維に分割させたセパレータ材料が多数提案されている。例えば、特開平7-153441号公報では、ポリオレフィン重合体/エチレンビニルアルコール共重合体からなる分割型複合繊維を水中で離解機を用いて分割し極細繊維を発生させた後、湿式抄紙法によりウェブを形成し、コロナ放電処理と常温カレンダー処理を施した電池セパレータ用不織布が提案されている。特開平10-312786号公報では、ポリオレフィン重合体/エチレンビニルアルコール共重合体およびポリエチレン/ポリプロピレンからなる繊維断面がオレンジ状（楔形）あるいは多重バイメタル型の2種類の分割型複合繊維を用い、湿式処理法によりウェブを作製した後、水流交絡処理により分割させて極細繊維を形成させた電池セパレータが提案されている。特開平10-284042号公報では、ポリオレフィン系極細繊維を発生可能な繊維断面がオレンジ状（楔形）あるいは多重バイメタル型の分割型複合繊維を用い、湿式処理法によりウェブを作製した後、水流交絡処理により分割させて極細繊維を形成させ

た電池セパレータが提案されている。特開平11-350396号公報では、少なくとも2本以上の楔状、略楕円状、円状、楕円状、扁平状等の断面形状を有する極細繊維に分割可能な分割型複合繊維からなる湿式抄造ウェブに熱融着処理を施した後、融点以下の凹凸を有する線状加圧体によって加圧処理を施して分割処理する電池セパレータ用不織布が提案されている。特開2000-328367号公報では、繊維外周弧の平均長さとの中空部から繊維外周部までの平均厚みとの比を規定したポリオレフィン系中空分割型複合繊維からなるバッテリーセパレータ等に好適な不織布が提案されている。特開2000-328348号公報では、繊維断面が屈曲、湾曲、もしくは扁平形状であり、断面の長軸と短軸の比を規定したポリオレフィン系異形断面分割型複合繊維からなるバッテリーセパレータなどに好適な不織布が提案されている。さらに、特開平9-302563号公報では、繊維断面がオレンジ状(楔形)あるいは多重バイメタル型の分割型複合繊維、あるいは海島型複合繊維を用い、含水状態で超音波照射して不織布表面の極細繊維を分散させ、不織布内部に極細繊維束を混在させている電池セパレータ用不織布が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記セパレータ材料には、以下のような問題点がある。例えば、特開平7-153441号公報では、ポリオレフィン重合体/エチレンビニルアルコール共重合体からなる分割型複合繊維が分割性に優れており、水中で離解機を用いるとほとんどが分割して極細繊維を発現し分散されるので、極細繊維が不織布中に分散されて電解液及びガス通過性には優れる。しかし、不織布内部まで緻密となった構造のため、電解液保持性が不十分であるとともに、スラリーでの繊維の絡みつき(ファイバーボール現象)を引き起こし工程性に劣り、不織布の地合が乱れて均一な不織布が得られなかったりする恐れがある。さらに、常温カレンダー処理により厚み調整を行うだけなので、不織布幅方向での厚み斑が生じたり、厚み調整後の不織布の厚みが復元する(厚み回復)現象を引き起こし、不織布として一定の品質が得られないなどの問題がある。

【0004】特開平10-312786号公報や特開平10-284042号公報では、ポリオレフィン系のオレンジ状(楔形)あるいは多重バイメタル型の分割型複合繊維を用いているので、分割性が他の構成の分割型複合繊維に比べ低く、水流交絡処理において10MPa以上の高水圧を噴射して分割させて極細繊維を形成させる必要があり、高水圧になればなるほどウォーターマーク(ノズルの筋跡)が形成されやすく、ウォーターマークにより不織布の最大孔径を大きくするため、均一な不織布が得られず、耐ショート性に劣る問題がある。

【0005】特開平11-350396号公報では、融

点以下の凹凸を有する線状加圧体によって加圧処理を施し分割処理を試みているが、不織布が凹凸模様となるので、厚みが不均一となって耐ショート性に劣る問題がある。

【0006】特開2000-328367号公報や特開2000-328348号公報では、バッテリーセパレータ等に好適なポリオレフィン系中空分割型複合繊維あるいはポリオレフィン系異形断面分割型複合繊維を提案しているが、いずれも分割性を向上させるために繊維形状を規定するものであって、電池セパレータとしては、いまだ改良の必要がある。

【0007】特開平9-302563号公報では、超音波照射による分割処理では、分割性が不十分であり、分割を促進させるために照射を多くすると繊維表面の油剤が脱落してしまい抄紙時の分散性が悪くなり、均一な不織布が得られない問題がある。

【0008】本発明は、前記従来の問題を解決するため、緻密性が高く、電解液やガスの通過を阻害することがなく、高い耐ショート性を有しつつ、電池内部での内部抵抗、内圧の抑制を可能にし、長期の充放電サイクル寿命を有するセパレータ材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を克服するセパレータ材料につき鋭意検討した結果、分割型複合繊維を分割させて極細繊維を発生させたとき、極細繊維の繊維断面形状、および極細繊維の不織布中の集合状態を下記の形態とすることにより上記課題を解決することを見出した。

【0010】すなわち、本発明のセパレータ材料は、複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成された分割型複合繊維を含有する不織布であって、前記分割型複合繊維が分割されて略台形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を形成し、前記極細繊維の少なくとも一部が集束した極細繊維束を形成していることを特徴とする。かかる形態を採ることにより、緻密性に優れるとともに電解液やガスの通過を阻害することがないので、高い耐ショート性を有しつつ、電池内部での内部抵抗、内圧の抑制を可能にし、長期の充放電サイクル寿命を有するセパレータ材料を得ることができる。

【0011】前記極細繊維束の少なくとも一部は、扁平形状で存在していることが好ましい。かかる形態を採ることにより、極細繊維同士の空間での電解液の保持、あるいは電解液やガスの通過を良好にするだけでなく、電極等のバリやデンドライドなど異物に対して、極細繊維束全面で破損を抑制することができ、耐ショート性を良好にする。

【0012】扁平形状の極細繊維束は、不織布断面における内部より表層部に多く存在していることが好ましい。かかる形態をとることにより、表層部においてセバ

レータの破損を抑制することができ、不織布の内部においては繊維間空隙が保持され、電解液保持性に優れる。

【0013】前記分割型複合繊維は、繊維断面の中央部が中空部分である中空分割型複合繊維であることが好ましい。かかる形態を採ることにより、湿式抄紙ウェブ作製時の離解機により容易に分割させるとともに一部を極細繊維束とすることができ、さらに未分割の繊維や極細繊維束をプレス処理により、中空部分を潰しながら分割させて、扁平な極細繊維束を得ることができる。

【0014】前記ポリオレフィン系樹脂は、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、およびエチレン-ビニルアルコール系樹脂から選ばれた異なる2成分であることが好ましい。

【0015】前記分割型複合繊維の含有量は、10～50mass%であることが好ましい。

【0016】前記不織布は、スルホン化処理されていることが親水性を付与できて好ましい。

【0017】本発明の第1番目の製造方法は、少なくとも下記の工程を含む。

(1) 複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成され、略台形形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を発現可能な分割型複合繊維を含有する構成繊維で水分散スラリーを調整する工程。

(2) 離解機を用いて、前記水分散スラリー中の前記分割型複合繊維の少なくとも一部を分割させる工程。

(3) 水分散スラリーから湿式抄紙機を用いて湿式抄紙ウェブを作製し、熱処理機を用いて乾燥して不織布を作製する工程。

(4) 40℃より高く、前記構成繊維の熔融する温度より30℃以上低い温度の1対のプレス機を用いて、前記不織布を厚み150μm以下となるようにプレスする工程。

【0018】本発明の第2番目の製造方法は、少なくとも下記の工程を含む。

(1) 複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂で構成され、略台形形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を発現可能な分割型複合繊維を含有する構成繊維で水分散スラリーを調整する工程。

(2) 離解機を用いて、前記水分散スラリー中の前記分割型複合繊維の少なくとも一部を分割させる工程。

(3) 水分散スラリーから湿式抄紙機を用いて湿式抄紙ウェブを作製し、熱処理機を用いて乾燥して不織布を作製する工程。

(4) 40℃より高く、前記構成繊維の熔融する温度より30℃以上低い温度の1対のカレンダーロールを用いて、前記不織布を線圧150N/cm以上、1500N/cm以下の範囲で加圧する工程。

【0019】さらに、工程(4)の前にスルホン化処理を施すことが好ましい。

【0020】そして、得られたセパレータ材料を組み込

んだ電池は、耐ショート性が高く、充放電サイクル寿命も長い。

【0021】以下、本発明の内容を具体的に説明する。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる分割型複合繊維は、分割後の繊維断面が略台形形状を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を発現させるものであれば特に限定されない。分割後の繊維断面を略台形形状とすることにより、従来のオレンジ状あるいは多層バイメタル状の繊維断面に比べ、繊維間空隙を大きくすることができ、電解液保持性や電解液及びガスの通過性を妨げることがない。また、海島型複合繊維により得られる円形形状の繊維断面ほど繊維間空隙が小さくないので、電極等のバリやデンドライドなど異物によるセパレータの破損を抑制し、耐ショート性を向上させることができる。ここでいう略台形形状を有する極細繊維とは、図1に示すように、極細繊維1の繊維断面において、少なくとも2辺以上の長さが異なる四角形状の繊維断面のものを指し、辺がラウンドしていたり、細かな凹凸があったり、また角が丸まっていたり、尖っていたりしたものであっても全体形状が台形状であるものも含む概念である。分割後の極細繊維の繊維度を0.5dtex未満とすることにより、不織布の緻密化を可能とし、耐ショート性を向上させることができるだけでなく、繊維の比表面積を向上させて、スルホン化処理やコロナ放電処理などの親水化処理において比較的弱い条件で処理しても、十分な親水性を得ることができ、電池のサイクル寿命を向上させ、内圧、内部抵抗の上昇を抑制することができる。また、親水化処理による不織布の強力劣化を抑制することができる。より好ましい分割後の繊維度下限は、0.03dtex以上である。より好ましい分割後の繊維度上限は、0.4dtex以下である。

【0023】さらに、前記極細繊維の少なくとも一部を集束した極細繊維束とすることにより、束内で電解液保持、電解液及びガス通過性を維持しつつ、束全体で異物によるセパレータの破損を抑制することができる。ここでいう極細繊維束2とは、図1及び図2に示すように、個々の極細繊維1には分割されているが、それらが完全にばらばらになるのではなく、ある程度の繊維間空隙を保ちながら束のように集束したものを指す。本発明においては、少なくとも一部の極細繊維束2が扁平形状で存在していることが好ましい。扁平形状の極細繊維束3は不織布内で横たわって存在しているので、異物によるセパレータの破損を効果的に抑制することができる。さらに、扁平形状の極細繊維束3が不織布断面における内部より表層部に多く存在させると、異物の不織布内部への進入を効果的に抑制することができ、好ましい。前記の構造を採ることにより、セパレータ材料として電池内部での充放電時、液及びガスの通過性がよくなり、耐ショート性などを維持しつつ、高充放電効率化、内部抵抗、

内圧の抑制に寄与できる。

【0024】上記を満たす分割型複合繊維としては、例えば、図3に示すような第1成分4と第2成分5とからなる分割型複合繊維の繊維断面が中空部分6を有するもの、図4に示すような第1成分4と第2成分5とからなる分割型複合繊維の繊維断面がC型断面のもの等が挙げられる。なかでも、繊維断面において複数成分のうち少なくとも1成分は2個以上に区分されており、各成分は各々が繊維断面の構成単位となっており、各構成単位は互いに異なる成分の構成単位と隣接し、且つ全ての各構成単位はその1部を繊維表面に露出しており、その中心部に空間を有している構造からなる中空分割型複合繊維であることが好ましい。中空分割型複合繊維によれば、従来の図5(a)に示すオレンジ状、あるいは図5

(b)に示す多層バイメタル状の繊維断面の分割型複合繊維に比べ、分割性に優れており、湿式抄紙ウェブ作製時の離解機により容易に分割させることができ、さらに後述するプレス工程において中空部分が潰れて分割が促進されるとともに極細繊維のうち少なくとも一部が集束した扁平形状の極細繊維束3を得ることができ、特に好ましい。また、分割型複合繊維の分割数は、分割発現後の極細繊維の断面形状や紡糸性を考慮すると、4〜20であることが好ましい。

【0025】前記分割型複合繊維を分割発現させることにより得られる極細繊維の形状としては、図3または図4に示すように、略台形形状における4つの角を直線で結び四角形を作成したとき、辺の長さの最も短いものを短辺7とし、辺の長さの最も長いものを長辺8とし、短辺7と長辺8との比(短辺/長辺)は、0.1以上、0.9以下であることが好ましい。より好ましい短辺/長辺の比の下限は、0.2以上である。より好ましい短辺/長辺の比の上限は、0.6以下である。短辺/長辺の比が0.1未満であると、分割型複合繊維を構成する一方の成分が他方の成分にほとんど被覆されたようになり、分割性に劣ったり、繊維断面形状が従来のオレンジ型分割型複合繊維を分割させた楔形形状、あるいは多重バイメタル型分割型複合繊維を分割させた略長方形形状に近くなるため、繊維自体が不織布の進行方向に横たわり易い傾向にあるため、電極等のバリや充放電の繰り返しにより発生するデンドライドなど異物によるセパレータを破損を抑制し、耐ショート性を向上するものの、不織布の厚み方向への連続孔が少なくなり、電解液及びガス通過性が得られない。短辺/長辺の比が0.9を超えると、繊維断面が正方形に近づくので、略台形形状の極細繊維に比べ、繊維の比表面積が減少し、後述する親水化処理による改質度合いに劣る傾向である。なお、辺の長さは、電子顕微鏡を用い、500倍以上に拡大して確認することができる。

【0026】前記分割型複合繊維に用いられる複数成分の異なるポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリ

メチルペンテン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エチレン-ビニルアルコール系樹脂などの重合体あるいは共重合体を挙げることができる。特に、融点が100℃以上、好ましくは110℃以上のポリオレフィン系樹脂を用いると、耐熱性の面で優れ都合が良い。

【0027】前記ポリメチルペンテン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1と例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デカン-1、テトラデカン-1、オクタデカン-1等の炭素数2〜20、好ましくは8〜18の α -オレフィンの1種または2種との共重合体が挙げられ、通常4-メチルペンテン-1を85mol%以上含んでいれば良い。

【0028】前記ポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン、エチレン含有量が1〜20mol%のエチレン-プロピレン共重合体などの炭素数2〜8の α -オレフィンとプロピレンとの共重合体などが挙げられる。ASTM-D-1238(230℃、21.18N)に準ずるメルトフローレート(MFR)が5g/10min以上、60g/10min以下の樹脂を用いると、紡糸性に優れ都合がよい。より好ましいMFRの下限は10g/10min以上である。より好ましいMFRの上限は40g/10min以下である。

【0029】前記ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、メタロセン触媒を用いたポリエチレンなどが挙げられるが、高密度ポリエチレンが不織布強力、耐突き刺し性、あるいは電池内部での温度上昇への対応力の点で好ましい。ASTM-D-1238(190℃、21.18N)に準ずるメルトフローレート(MFR)が5g/10min以上、60g/10min以下の樹脂を用いると、紡糸性に優れ都合がよい。より好ましいMFRの下限は10g/10min以上である。より好ましいMFRの上限は40g/10min以下である。

【0030】前記エチレン-ビニルアルコール系樹脂としては、エチレン含有量が30mol%以上、70mol%以下であることが好ましい。より好ましいエチレン含有量は、35mol%以上である。より好ましいエチレン含有量は、50mol%以下である。エチレン含有量が30mol%未満であると、繊維製造時の延伸性に劣り、エチレン含有量が70mol%を超えると、繊維自体の親水性に劣るからである。ASTM-D-1238(210℃、21.18N)に準ずるメルトフローレート(MFR)が1g/10min以上、50g/10min以下の樹脂を用いると、紡糸性に優れ都合がよい。より好ましいMFRの下限は10g/10min以上である。より好ましいMFRの上限は30g/10min以下である。

【0031】前記ポリオレフィン系樹脂を組み合わせるとしては、ポリ4-メチルペンテン-1/ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1/高密度ポリエチレン

ン、ポリプロピレン/高密度ポリエチレン、ポリプロピレン/エチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。また、前記ポリオレフィン系樹脂には、分割促進剤、滑剤、核剤などを必要に応じて添加してもよい。また、前記分割型複合繊維の各成分の容積比率も、特に限定するものではないが、1つの成分を少なくとも2分割できるだけの量があればよく、例えば2成分なら8/2~2/8、好ましくは6/4~4/6である。

【0032】前記中空分割型複合繊維における繊維断面中央部分の中空率は、特に限定されないが、5~35vol.%であることが好ましい。より好ましくは10~30vol.%であり、さらに好ましくは15~25vol.%である。中空率が5vol.%未満であると弱い物理的衝撃での分割性に劣り、セパレータ材料としての十分な電解液保持性、緻密性、及び耐ショート性が得られない。中空率が35vol.%を超えると、分割型複合繊維の生産性の点から困難となる。

【0033】例えば、前記中空分割型複合繊維は、以下の方法で製造することができる。前記2成分は公知の熔融紡糸機で、中空分割型複合ノズルを用いて熔融紡糸することができる。このとき中空分割型複合繊維の中空率、分割後の極細繊維の繊維断面形状、及び分割性を考慮し、それぞれの樹脂の熔融粘度を押出機のせん断力や紡糸温度などを調整して、繊維断面において中空率が小さくなったり、1方の成分が他成分を巻き込んだりしないようにセクションを調整することが好ましい。次いで、紡糸フィラメント（未延伸糸）は、必要に応じて延伸され、熱媒中にて80~150℃、延伸倍率1.5~10倍程度の条件で延伸される。

【0034】得られた延伸フィラメントは、必要に応じて繊維処理剤が付与され、捲縮付与処理が施され、所定の繊維長に切断されて得られる。繊維長は、得ようとする繊維ウェブの形態によって調整するとよいが、特に後述する湿式抄紙法による繊維ウェブを用いることが好ましく、2mm以上、20mm以下とすることが好ましい。さらに、不織布形成時の抄紙性、地合いの確保、分割型複合繊維の離解機による分割性を考慮すると、繊維長の下限は3mm以上であることがより好ましい。繊維長の上限は10mm以下とすることがより好ましい。

【0035】本発明のセパレータ材料における前記分割型複合繊維の含有量は、100mass%であっても差し支えないが、5mass%以上、80mass%以下であることが好ましい。より好ましい含有量の下限は、10mass%以上である。より好ましい含有量の下限は、50mass%以下である。分割型複合繊維の含有量が少なすぎると、繊維間空隙によって得られる不織布の平均孔径が大きくなり緻密性が損なわれるので、セパレータ材料として耐ショート性が劣る傾向にある。分割型複合繊維の含有量が多くなると、電池内部での充放電時に電解液及びガスの通過性が悪くなり、内圧、内部抵抗が上昇しサイクル寿

命が悪くなる傾向である。

【0036】また、本発明においては、前記分割型複合繊維の含有量が所望の範囲を満たしていれば、他の繊維を混合してもよく、耐アルカリ性の観点からポリオレフィン系繊維を混合させるとよい。例えば、不織布の引張強力を向上、あるいは異物に対する耐突き刺し性を向上させるのであれば、ポリオレフィン系熱接着性繊維を用いることができる。ポリオレフィン系熱接着性繊維としては、前記分割型複合繊維を構成する樹脂が実質的に熔融しない温度で熔融可能なポリオレフィン系樹脂を採用すればよく、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1-プロピレン共重合体、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体などが挙げられ、その繊維形態としては、単一形態、鞘芯型、偏心鞘芯型、並列型、分割型、海島型などの複合形態、形状も円形、異形、中空などいずれであってもよい。なかでも、鞘成分を分割型複合繊維を構成する樹脂が実質的に熔融しない温度で熔融可能な低融点ポリオレフィン系樹脂とし、芯成分を鞘成分の融点より10℃以上高い融点を有する高融点ポリオレフィン系樹脂とした鞘芯型複合繊維が好ましく、具体的には、エチレン-プロピレン共重合体/ポリプロピレン、高密度ポリエチレン/ポリプロピレン、低密度ポリエチレン/ポリプロピレンの組み合わせが挙げられる。なお、融点はJIS-K-7122（DSC法）に準じ測定したものをいう。

【0037】前記ポリオレフィン系熱接着性繊維の繊維度としては、0.5dtex以上、5dtex以下であることが好ましい。繊維度が5dtexを超えると、接着点が増えすぎて繊維間空隙を閉塞してしまう恐れがあり、繊維度が5dtexを超えると、繊維間空隙が大きくなりすぎ、電解液保持性、電池特性の低下を引き起こす恐れがあるからである。また、繊維長としては、3mm以上、25mm以下のものを用いることが好ましい。

【0038】前記ポリオレフィン系熱接着性繊維以外にも、電極等のバリやデントライドなど異物によるショートを抑制するという観点から、繊維度が5dtex以下であり、繊維強度が4cN/dtex以上の高強度ポリオレフィン系繊維を含有させることが好ましく、繊維度が0.5dtex以上、2dtex以下であり、繊維強度が7cN/dtex以上の高強度ポリオレフィン系繊維を含有させることがより好ましい。繊維度が5dtexを超えると、不織布の緻密性が失われるからである。また、繊維強度を7cN/dtex以上とすることにより、不織布の耐突き刺し性および引張強さが向上させることができる。前記繊維強度を満たすポリオレフィン系繊維としては、ポリプロピレン、超高分子量ポリエチレンなどが挙げられる。前記高強度ポリオレフィン系繊維の繊維形態としては、繊維強度を満たしていれば単一形態、複合形態、形状も円形、異形、中空な

どいずれであってもよい。また、繊維長としては、3mm以上、25mm以下のものを用いることが好ましい。

【0039】前記分割型複合繊維に混合される他の繊維が上記のようなポリオレフィン系繊維の場合、分割型複合繊維における分割発現した略台形形状の繊維断面を有する極細繊維の繊度をD1とし、ポリオレフィン系繊維を構成する繊維群のうち最も繊度の大きいポリオレフィン繊維の繊度をD2としたとき、D2とD1との比(D2/D1)が4以上、60以下の範囲を満たすことが好ましい。より好ましいD2/D1の下限は8以上である。より好ましいD2/D1の上限は30以下である。本発明によれば、不織布が極細繊維、特に扁平化した極細繊維束で構成しているため、不織布に緻密な内部空間を得ることができるが電解液及びガス通過性が低下する恐れのある場合に、略台形形状の繊維断面を有する極細繊維と他のポリオレフィン系繊維との間に所望の繊度差を設けることにより、極細繊維や扁平化した極細繊維束の間に適度な空間を確保することができ、優れた電解液及びガス通過性、及び保液性を得ることができる。D2とD1との比(D2/D1)が4未満であると、不織布自体が緻密になりすぎて極細繊維や扁平化した極細繊維束の間に適度な空間を確保することができず、電解液及びガス通過性、あるいは保液性を調整することが困難となる恐れがある。D2とD1との比(D2/D1)が60を超えると、不織布の内部空間の大きさに隔たりを生じる恐れがあり、安定した電解液及びガス通過性が得にくい恐れがあるだけでなく、極細繊維の繊度が小さくなりすぎた場合、湿式抄紙時にファイバーボールを形成する恐れがあり、逆にポリオレフィン系繊維の繊度が大きくなりすぎた場合、電池に組み込んだ際にショートを引き起こす恐れがある。

【0040】前記ポリオレフィン系熱接着性繊維、前記高強度ポリオレフィン系繊維を含むポリオレフィン系繊維は、20mass%以上、95mass%以下含有することが好ましい。より好ましい含有量の下限は、50mass%以上である。より好ましい含有量の上限は、90mass%以下である。また、ポリオレフィン系繊維としては、ポリオレフィン系熱接着性繊維または高強度ポリオレフィン系繊維の単独であってもよいが、併用するとセパレータ材料として縦方向(機械方向)及び横方向(幅方向)の引張強度、破断伸度を所望の範囲で得ることができ、好ましい。ポリオレフィン系熱接着性繊維と高強度ポリオレフィン系繊維との混合比(ポリオレフィン系熱接着性繊維/高強度ポリオレフィン系繊維)は、1/10以上、10/1以下であることが好ましい。より好ましい混合比の下限は、1/2以上である。より好ましい混合比の上限は、5/1以下である。

【0041】前記分割型複合繊維を含有する不織布は、以下の方法で製造することができる。まず、前記繊維からなる繊維ウェブの形態としては、カード法によるカー

ドウェブ、湿式抄紙法による湿式抄紙ウェブ、エアレイ法によるエアレイウェブ、スパンボンド法によるスパンボンドウェブなど公知のウェブ形成法により得ることができるが、特に湿式抄紙法が不織布の緻密性及均一性、極細繊維束の形成性、分割型複合繊維の分割性などの観点で優れており好ましい。そして、湿式抄紙法によれば前記分割型複合繊維を含有する水分散スラリーを調整する際に、離解機を用いて分割型複合繊維の少なくとも一部を分割させて、繊度0.5dtex未満の極細繊維を発現させることができる。前記離解機としては、バルパー、チェスト、リファイナー等が挙げられる。なかでも、バルパーが離解性を攪拌時間、回転数で制御することによって分割型複合繊維の分割性を調整することができ、好ましい。湿式抄紙段階での分割率は、50%以上、90%以下であることが好ましい。分割率が50%未満であると、最終的に得られる不織布全体の緻密性が損なわれ、特に中空分割型複合繊維であれば、未分割の繊維がスラリーに大量に浮遊するため、抄紙工程性にも劣る。分割率が90%を超えると、分割が促進され過ぎて、ファイバーボールとなり易く、均一な不織布が得られない恐れがある。特に、中空分割型複合繊維であれば、未分割の繊維がスラリーに浮きやすく、抄紙したときに不織布表面に選択的に集合する傾向にあるため、不織布表層部に扁平化した極細繊維束を得ることが困難となるからである。

【0042】また、前記繊維ウェブを形成した後、水流交絡処理を施して前記分割型複合繊維を分割させる方法も挙げられるが、水流交絡処理時の水流エネルギーが大きすぎると、分割型複合繊維の分割が促進されると同時に分割後の極細繊維がバラバラに散在したり、繊維同士の交絡が促進されて不織布の厚み方向に繊維が配列されやすくなるため、異物に対する耐突き刺し性が低下する恐れがある。

【0043】湿式抄紙法により得られた湿式抄紙ウェブは、シリンダードライヤーなどの熱処理機を用いて乾燥して湿式不織布となす。このとき、構成繊維の一部を溶融させて接着させると、不織布強度が向上し、取り扱い性に優れ、好ましい。得られた湿式不織布には、分割型複合繊維が分割発現した極細繊維、極細繊維が集束した極細繊維束、及び未分割の分割型複合繊維が混在した形態をなしている。

【0044】次いで、不織布を構成する繊維の溶融する温度より30℃以上低く、40℃より高い温度の1対のプレス機を用いて、前記不織布を厚み150μm以下となるようにプレスされる。かかる処理を施すことにより、極細繊維が集束した極細繊維束が扁平状に変形されて不織布内で横たわって存在するようになり、異物に対する耐突き刺し性を向上させる。さらに、未分割の分割型複合繊維を分割させて極細繊維束を形成するとともに扁平状に変形させることができる。1対のプレス機とし

ては、ロール型、平板型などが挙げられるが、生産性を考慮すると平ロール型のカレンダー加工機を用いることが好ましい。また加工温度は、40℃より高く、構成繊維の熔融する温度より30℃以上低い温度であることが好ましい。より好ましい加工温度の下限は、50℃より高い温度である。より好ましい加工温度の上限は、構成繊維の熔融する温度より50℃以上低い温度である。加工温度が低すぎると、不織布の幅方向で厚み斑が生じたり、加工後不織布の厚みが復元する（厚み回復）現象を引き起こしたりする恐れがある。加工温度が不織布の構成繊維の熔融する温度より30℃低い温度を超えると、不織布表面の繊維間空隙が閉塞され、電解液及びガス通過性を低下させる恐れがあるだけでなく、後述するスルホン化処理などの親水化処理により付与された親水基の劣化して、減衰する恐れがある。

【0045】また、プレス処理における線圧は、150 N/cm以上、1500 N/cm以下であることが好ましい。より好ましい線圧の下限は、200 N/cmである。さらに好ましい線圧の下限は、300 N/cmである。より好ましい線圧の上限は、1000 N/cmである。さらに好ましい線圧の上限は、800 N/cmである。線圧が150 N/cm未満であると、厚み加工が不安定になったり、不織布表層部に扁平形状の極細繊維束を得るのが困難となる恐れがあり、線圧が1500 N/cmを超えると、不織布表面がフィルム化し易い傾向となり、ガス及び電解液通過性に支障をきたす恐れがある。

【0046】前記プレス工程後の分割型複合繊維の分割率は、80%以上であることが好ましい。より好ましくは、85%以上である。

【0047】さらに、不織布の厚みは、150 μ m以下であることが好ましい。より好ましい厚みの下限は50 μ m以上である。さらに好ましい厚みの下限は、80 μ m以上である。厚みが小さすぎる場合、例えば目付の大きい不織布から得ようとする、電解液及びガス通過性が悪くなり、内部抵抗、内圧が上昇する傾向にある。目付の小さい不織布から得ようとする、耐ショート性に劣るだけでなく、不織布の伸度が大きくなり厚み加工時の工程性や電池組み込み時での工程性に劣る。厚みが150 μ mを超えると、プレス処理による扁平形状の極細繊維束が形成されにくくなる恐れがあるからである。

【0048】さらに、前記プレス処理を施す前に不織布に親水化処理を施してもよい。親水化処理方法としては、例えば、スルホン化処理、コロナ放電やプラズマ放電などの放電処理、グラフト重合処理、フッ素ガス処理などが挙げられるが、特にスルホン化処理が電池の自己放電を抑制するのに寄与し、好ましい。スルホン化処理は、繊維表面にスルホン基を導入する表面処理であって、無水硫酸処理、発煙硫酸処理、フッ素/亜硫酸ガス処理、熱濃硫酸処理などで特に限定するものではない。また、スルホン化処理のみでは、初期の電解液の親和性

に乏しいため、フッ素ガス処理、コロナ放電処理、界面活性剤処理、オゾンガス処理などの他の親水化処理をスルホン化処理前後に施してもかまわない。

【0049】こうして得られたセパレータ材料は、目付が20～70 g/m²であることが好ましく、より好ましくは30～60 g/m²の範囲である。目付が20 g/m²未満であると、所望の耐ショート性、緻密性を得るのが困難になり、70 g/m²を超えると、通気度が小さくなり内部抵抗、内圧が上昇してしまう傾向にある。

【0050】以下、本発明のセパレータ材料の製造方法における具体的な1例を示す。まず、前記中空分割型複合繊維と、鞘成分を低融点オレフィン系重合体として、芯成分を高融点オレフィン系重合体とした熱接着性複合繊維と、必要に応じて高強度ポリオレフィン系繊維とを所望の範囲で混合して、0.01～0.6 mass%の濃度になるように水に分散させ、水分散スラリーを調製する。そして、前記中空分割型複合繊維は、弱い衝撃力においても分割性に優れているため、スラリー調整時にバルバーなど離解機を用いて分割させる。このとき分割された極細繊維、分割して束状に存在する極細繊維束、および未分割の中空分割型複合繊維が混在しており、未分割の中空分割型複合繊維はスラリー中で浮遊した状態で分散されている。次いで、水分散スラリーは、短網式、円網式、長網式、あるいはいずれかを組み合わせた湿式抄紙機を用いて湿式抄紙される。このとき、未分割の中空分割型複合繊維はスラリー中で浮遊した状態で抄紙されるので、選択的に不織布表面に集合される。次いで、含水状態の湿式抄紙ウェブをシリンドラードライヤーなどの熱処理機を用いて、乾燥と同時に熱接着性複合繊維の鞘成分を熔融させて熱接着処理を施した後、ワインダーで紙管に巻き取り、目付が20～70 g/m²の湿式不織布を得る。

【0051】次いで、前記湿式不織布には、スルホン化処理が施される。例えば、無水硫酸処理であれば、10%以下の低濃度の無水硫酸ガス雰囲気下に不織布を通過させ、表面の残留硫酸成分をアルカリ溶液中で中和処理し、温水洗浄、乾燥をさせて処理すればよい。フッ素/亜硫酸ガス処理であれば、低濃度のフッ素、亜硫酸ガスの混合ガス中に通過させ、同じくアルカリ中和、温水洗浄、乾燥して処理すればよい。また、初期の電解液の親和性を高めるためスルホン化処理前後に親水化表面処理を施してもよい。例えば界面活性剤処理であればノニオン系活性剤の溶液中に不織布を浸漬したり、この溶液を不織布に塗布して付着させる。

【0052】前記処理を施した後、40℃より高く、構成する繊維が熔融する温度より30℃以上低い温度でカレンダーロール処理を施して、厚みが150 μ m以下となるように線圧を150 N/cm以上、1500 N/cm以下の範囲で加圧し調整するとともに、不織布中の極細繊維束の扁平化、および未分割の中空分割型複合繊維

の分割と扁平化をして本発明のセパレータ材料が得られる。

【0053】

【実施例】以下、本発明の具体例を実施例により説明する。なお、各種性能は以下の方法により測定した。

【0054】【厚み】175kPa荷重(JIS-B-7502に準じたマイクロメーターによる測定)により、3枚の試料のそれぞれ異なる10箇所厚みを測定し、計30箇所の平均値を求めた。

【0055】【通気度】フラジール型試験機を用いて、JIS-L-1096に準じて測定した。

【0056】【引張強さ】電池組立の際、電池セパレータを長手方向(縦方向)に引っ張りながら電極板に巻き付けるので、不織布の強力の評価としては、縦方向の引張強さを用いた。すなわち、JIS-L-1096に準じ、不織布の縦方向に対して、幅5cm、長さ15cmの試料片をつかみ間隔10cmで把持し、定速伸長型引張試験機を用いて引張速度30cm/分で伸長し、切断時の荷重値を引張強さとした。

【0057】【円筒型密閉ニッケル水素電池の製造】負極は、水素吸蔵合金、カルボニルニッケル、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に水を加え混練りスラリーを調整した。このスラリーをニッケルメッキしたパンチングメタルに浸漬塗りした後80℃で乾燥し、加圧成型して水素吸蔵合金負極を作成した。正極は、公知の焼結式ニッケル極を使用した。上記の負極、正極間に各セパレータを挟み電槽缶に挿入し、電解液を注液することで、円筒型密閉ニッケル水素電池を作成した。

【0058】【内部抵抗】3225ミリオーム計(日置電気(株)製)を使用し、周波数1kHzのインピーダンス抵抗で円筒型密閉ニッケル水素電池の抵抗値を測定した。

【0059】【サイクル寿命】前記作成した円筒型密閉ニッケル水素電池を、充電0.1C率で12時間、休止0.5時間、放電0.1C率で終止電圧1.0Vとし、10サイクル充放電を繰返し、電池初期活性を行った。初期活性を行った。

【0060】次いで、円筒型密閉ニッケル水素電池を、充電1.0C率で、1.1時間、休止1.0時間、放電1.0C率(終止電圧1.0V)で理論容量に対する利用率が80%以下になったときのサイクル数を求めた。充放電は25℃で行った。

【0061】【実施例1】4-ポリメチルペンテン-1を第1成分、MFR32の結晶性ポリプロピレンを第2成分として、紡糸温度を第1成分を300℃、第2成分を260℃、引取速度600m/minで熔融紡糸し、未延伸繊維度5.5dtexの中空未延伸糸フィラメントを得た。その中空未延伸糸フィラメントを延伸温度110℃、延伸倍率3.5倍で繊維度1.8dtex、分割後繊維度約0.2

3dtex、繊維長6mm、中空率22.2%、短辺/長辺の比が約0.47の中空8分割型複合繊維を得た(図1参照)。

【0062】さらに、ポリオレフィン系熱接着性繊維として、芯成分を結晶性ポリプロピレン、鞘成分を高密度ポリエチレンとした繊維度2.2dtex、繊維長6mm、鞘成分の融点132℃の複合繊維(大和紡績(株)製、NBF(H))を準備し、高強度ポリオレフィン系繊維として、繊維度1.1dtex、繊維長10mm、繊維強度8cN/dtexのポリプロピレン繊維(大和紡績(株)製、PZ)を準備し、中空分割型複合繊維40mass%、熱接着性繊維40mass%、高強度ポリオレフィン系繊維20mass%の混合比とした。なお、前記分割型複合繊維における分割後の繊維度をD1とし、ポリオレフィン系繊維を構成する繊維群のうち最も繊維の大きいポリオレフィン系熱接着性繊維の繊維度をD2としたとき、D2とD1との比(D2/D1)は2.2/0.23=9.6であった。

【0063】そして、前記3繊維を混合して、0.5mass%の濃度になるように水分散スラリーを調製し、バルパーを用い攪拌時間60min、回転数1000rpmで分割型複合繊維の分割処理を施した。得られた水分散スラリーを短網式湿式抄紙機及び円網式抄紙機を用いて抄き合わせて湿式抄紙して湿式抄紙ウェブを作製し、シリンダードライヤーを用いて135℃で乾燥とともに、熱接着性複合繊維の鞘成分を溶融させて構成繊維同士を接着させ、目付50g/m²の湿式不織布を得た。得られた湿式不織布は、分割型複合繊維は約80%が分割して極細繊維が発現していた。また、極細繊維は略台形形状を有し、極細繊維のうち一部は束状となして極細繊維束を形成し、一部は未分割の中空分割型複合繊維が混在していた。なお分割率は、不織布の長手方向が断面となるように束ねて1mm径の穴のあいた金属プレートに通し、電子顕微鏡を用いて400倍に拡大して、分割された繊維の割合を算出して求めた。

【0064】得られた湿式不織布を無水硫酸ガス雰囲気下でスルホン化処理を施し、水酸化ナトリウム5%溶液で中和、60℃の温水で洗浄後、70℃のドラム式乾燥機で乾燥後、ワインダーで巻き取ってスルホン化不織布を得た。さらに得られたスルホン化不織布をロール温度60℃、線圧650N/cmのカレンダーロールを用いてカレンダー処理を施して、極細繊維が集束した極細繊維束を扁平化、及び未分割の分割型複合繊維を分割するとともに扁平化させると同時に厚みを調整した。得られた不織布の両面にそれぞれ4回ずつ、放電量1.0kw・min/m²でコロナ放電処理を施し(総放電量8kw・min/m²)、目付53g/m²、厚さ123μm、通気度17ccsのセパレータ材料を得た。得られたセパレータは、表層部において極細繊維束が扁平化されて、極細繊維が一列状に並んだような形態を有していた。また不織布内部においては極細繊維束形状を維持したものの、極細繊維がバ

ラけたものが混在していた。分割率は95%であった。

【0065】[実施例2] MFR20の高密度ポリエチレンを第1成分、MFR32の結晶性ポリプロピレンを第2成分として、紡糸温度を第1成分を260℃、第2成分を280℃、引取速度340m/minで熔融紡糸し、未延伸繊維10dtexの中空未延伸糸フィラメントを得た。その中空未延伸糸フィラメントを延伸温度95℃、延伸倍率6倍で繊維1.7dtex、分割後繊維約0.1dtex、繊維長6mm、中空率19.8%、短辺/長辺の比が約0.32の中空16分割型複合繊維を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、目付52g/m²、厚み119μm、通気度15ccsのセパレータ材料を得た。なお、前記分割型複合繊維における分割後の繊維をD1とし、ポリオレフィン系繊維を構成する繊維群のうち最も繊維の大きいポリオレフィン系熱接着性繊維の繊維をD2としたとき、D2とD1との比(D2/D1)は2.2/0.1=22であった。湿式不織布での分割型複合繊維は、約80%が分割して極細繊維が発現していた。また、極細繊維は略台形形状を有し、極細繊維のうち一部は束状となして極細繊維束を形成し、一部は未分割の中空分割型複合繊維が混在していた。得られたセパレータは、表層部において極細繊維束が扁平化されて、極細繊維が一列状に並んだような形態を有していた。また不織布内部においては極細繊維束形状を維持したもの、極細繊維がバラけたものが混在していた。分割率は95%であった。

【0066】[比較例1] 実施例1の中空分割型複合繊維の代わりに、分割後の極細繊維の断面形状が楔形を形成する繊維1.8dtex、分割後繊維約0.23dtex、繊維長6mmのオレンジ状分割型複合繊維(大和紡績(株)製、DF-3)を用い、パルパーでの攪拌時間を10minとした以外は、実施例1と同様の方法で、目付52g/m

²、厚み120μm、通気度23ccsのセパレータ材料を得た。得られた湿式不織布は、分割型複合繊維は約20%が分割して極細繊維が発現していた。また、極細繊維は楔形形状を有し、極細繊維のうち一部は束状となして極細繊維束を形成し、未分割の分割型複合繊維が多数混在していた。また、カレンダー処理後の不織布は、極細繊維が集束した極細繊維束を扁平化されるものの未分割の分割型複合繊維はほとんど分割されず未分割の形態のまま楕円状に変形しただけであった。分割率は30%であった。

【0067】[比較例2] 湿式抄紙ウェブに孔径0.1mmのオリフィスが0.6mmの間隔で設けられたノズルから水圧13MPaの柱状水流をそれぞれ3回ずつ噴射して水流交絡処理を施した比較例1と同様の方法で、目付51g/m²、厚み124μm、通気度18ccsのセパレータ材料を得た。得られた交絡不織布は、分割型複合繊維は約80%が分割して極細繊維が発現していた。また、極細繊維は楔形形状を有し、極細繊維のうち一部は束状となして極細繊維束を形成し、未分割の分割型複合繊維が多数混在していた。さらに、不織布表面には水流痕が0.6mmの間隔で付いており、不織布の均一性に劣っていた。また、カレンダー処理後の不織布は、極細繊維が集束した極細繊維束を扁平化されるものの未分割の分割型複合繊維はほとんど分割されず未分割の形態のまま楕円状に変形しただけであった。分割率は85%であった。

【0068】実施例1～2及び比較例1～2のセパレータ材料を密閉型円筒型ニッケル水素電池に組み込み、アルカリ蓄電池を得た。それらの測定結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------------|------|------|------|------|
| 通気度(ccs) | 17 | 15 | 23 | 18 |
| 引張強さ(N/5cm) | 159 | 163 | 151 | 141 |
| 内部抵抗(mΩ) | 25.4 | 25.0 | 29.5 | 29.0 |
| サイクル寿命(回) | 513 | 505 | 333 | 320 |

【0070】実施例1および2において、分割後の極細繊維の繊維断面形状が略台形の形状を有しており、一部の極細繊維が束状となして扁平状の極細繊維束を形成した不織布構造を有するので、比較例1および2の楔形繊維断面を有する極細繊維を含有する不織布に比べ、同等の通気度であっても電池内部での電解液及びガスの通過性が優れているので、内部抵抗が低く、サイクル寿命に優れたセパレータ材料が得られた。比較例1は水流交絡処理を施していないので、通気度は確保されるものの、分割型複合繊維の分割性に劣り不織布全体の平均繊維が大きくなるので、スルホン化処理される有効面積が少なくなり、内部抵抗が高く、サイクル寿命も不十分であっ

た。比較例2は、水流交絡処理を施しているので、分割率は向上しているものの、分割後の1成分の断面形状が楔型であるため、電池内部での電解液及びガスの通過性が悪くなり、初期の内部抵抗が高く、サイクル寿命が不十分であった。さらに、不織布の表面部分が高圧水流によるウォーターマークによる貫通孔が発生しており、均一な不織布が得られず、引張強さも低下していた。

【0071】

【発明の効果】本発明のセパレータ材料は、ポリオレフィン系分割型複合繊維が分割されて略台形形状の繊維断面を有する繊維0.5dtex未満の極細繊維を含有し、前記極細繊維の少なくとも一部が集束した極細繊維束を形

成した不織布構造を有するので、緻密性が高く、電解液やガスの通過を阻害することがなく、高い耐ショート性を有しつつ、電池内部での内部抵抗、内圧の抑制を可能にし、長期の充放電サイクル寿命を有するセパレータ材料を得ることができる。また、前記極細繊維束を扁平形状で存在させることにより、極細繊維同士の間での電解液の保持、あるいは電解液やガスの通過を良好にするだけでなく、電極等のバリやデンドライドなど異物に対して、極細繊維束全面で破損を抑制することができ、耐ショート性を良好にすることができる。前記分割型複合繊維として、繊維断面の中央部が中空部分である中空分割型複合繊維を用いることにより、湿式抄紙ウェブ作製時の離解機により容易に分割させることができ、水流交絡処理などの二次加工を必要とせず、湿式抄紙工程で緻密な不織布を発現することができコスト面でも有利である。

【0072】そして、本発明のセパレータ材料は、アルカリ二次電池、リチウムイオン二次電池、あるいは電気二重層キャパシタ、コンデンサなどの電気素子、あるいはイオン交換セパレータ（イオンキャッチャー）に用いられるセパレータとして好適であり、特にニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用途に好適であり、本発明の

セパレータ材料を組み込んだ電池は、内部抵抗が低く、充放電時におけるサイクル寿命が長いので、長期間安定した電池性能を与えることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる極細繊維の繊維断面の一例を示す。

【図2】本発明の不織布の断面の一例を示す。

【図3】本発明に用いられる分割型複合繊維の繊維断面の一例を示す。

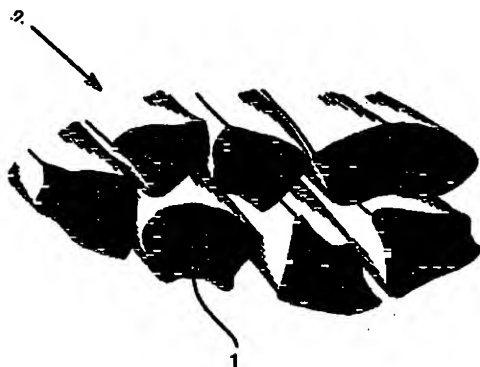
【図4】本発明に用いられる分割型複合繊維の繊維断面の一例を示す。

【図5】(a)～(b)は従来の分割型複合繊維の繊維断面の一例を示す。

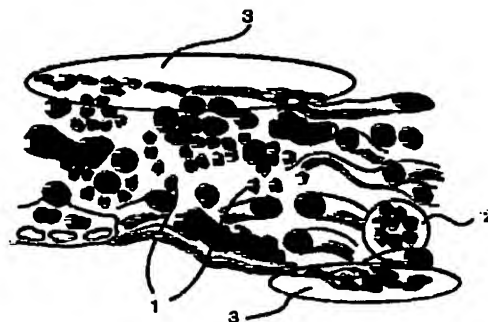
【符号の説明】

- 1 極細繊維
- 2 極細繊維束
- 3 扁平形状の極細繊維束
- 4 第1成分
- 5 第2成分
- 6 中空部分
- 7 短辺
- 8 長辺

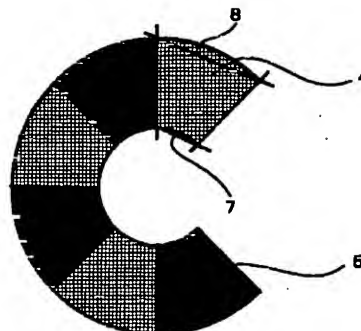
【図1】



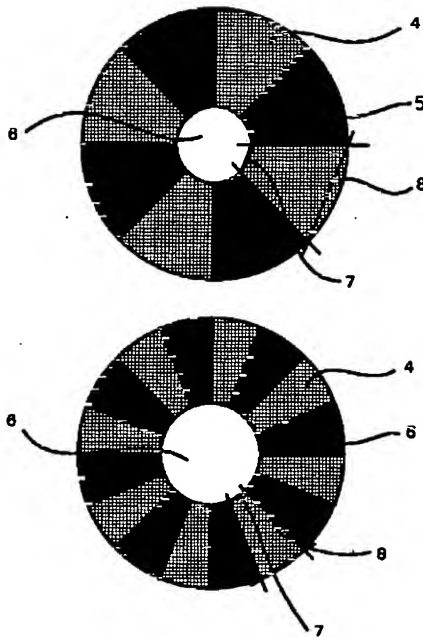
【図2】



【図4】

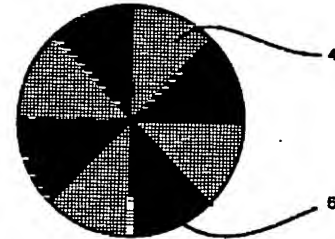


【図3】

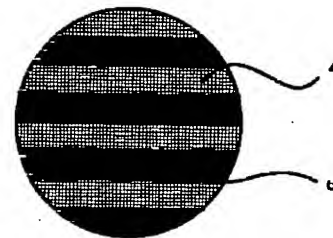


【図5】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01M 10/30
// D06M 11/55

識別記号

F I

H01G 9/00
D06M 7/02

301C
A

(参考)

(72)発明者 山本 博之

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 青木 延夫

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 田中 智文

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 木田 達宣

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

(72)発明者 上笹 利夫

兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワ
ボウポリテック株式会社播磨研究所内

Fターム(参考) 4L031 AA14 AB09 AB34 BA17 DA08
DA11

4L047 AA14 AA16 AA27 AB08 BA21
CB01 CB08 CB10 CC12 DA00

5H021 BB07 BB08 BB09 CC02 CC05
EE04 HH01 HH03 HH06

5H028 AA05 BB04 BB05 BB10 CC10
EE06 HH01 HH05 HH08 HH09